RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 481 709**
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21) **N° 81 08575**

(54) **Composition de polymères convenant pour l'extrusion et le soufflage.**

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). **C 08 L 23/08; B 29 D 7/02, 23/03, 23/04; C 08 F 2/34, 4/16, 4/20, 4/52; C 08 L 23/06.**

(22) Date de dépôt ..... 29 avril 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Japon, 30 avril 1980, n° 56363/80.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 45 du 6-11-1981.

(71) Déposant : Société dite : NIPPON OIL COMPANY, LIMITED, résidant au Japon.

(72) Invention de : Kazuo Matsuura, Noboru Yamaoka, Shinichi Yanahashi, Katumi Usui et Mituji Miyoshi.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Beau de Loménie,
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

La présente invention concerne une composition de polymères convenant pour l'extrusion et le soufflage.

Le polyéthylène a reçu à ce jour diverses utilisations mais lorsqu'on le façonne en une pellicule par extrusion, par exemple par gonflage, il est nécessaire que la pellicule obtenue présente une certaine résistance au choc, ce qui limite son amincissement. S'il était possible d'accroître la résistance au choc de la pellicule, on pourrait pour les mêmes applications utiliser une pellicule plus mince et améliorer la quantité de pellicule produite par unité de polymère d'éthylène, ce qui serait très avantageux du point de vue économique.

Ces dernières années, on a beaucoup travaillé à la mise au point de pellicules plus minces et on a mis au point une pellicule épaisse de 10 à 30 µm ayant une résistance au choc assez élevée. Cependant, en pratique, il est souhaitable que la résistance au choc soit aussi élevée que possible et on désire donc l'améliorer encore.

L'invention a pour objets :

une composition de polymères convenant pour l'extrusion et le soufflage ;

une composition de polymères permettant d'obtenir des pellicules ou des feuilles ayant d'excellentes propriétés physiques telles que la résistance au choc et la résistance à la projection ; et

une composition de polymères permettant d'obtenir des articles moulés ayant d'excellentes propriétés physiques telles que la résistance à la rupture sous l'effet de l'environnement.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront de la description qui suit.

Une composition de polymères de l'invention convenant pour l'extrusion et le soufflage et ayant un indice de fluidité de 0,01 à 5,0 et une densité de 0,870 à 0,940 est constituée d'un mélange de (1) 30 à 80 parties en poids d'un copolymère d'éthylène et d'α-oléfine ayant une viscosité intrinsèque déterminée dans la décaline à 135°C de 1,7 à 10 dl/g et une densité ne dépassant pas 0,945, ce copolymère étant obtenu par copolymérisation d'éthylène avec une α-oléfine en C_3 à C_{12} en phase vapeur pratiquement dépourvue de solvant liquide et en présence d'un catalyseur constitué d'une substance

solide et d'un composé organoaluminique, cette substance solide contenant du magnésium et du titane et/ou du vanadium et de (2) 70 à 20 parties en poids d'un polyéthylène haute pression ayant une viscosité intrinsèque déterminée dans la décaline à 135°C ne dépassant pas 1,3 dl/g et une densité de 0,915 à 0,935.

L'invention va maintenant être décrite de façon détaillée.

La composition de polymères de l'invention est utile pour l'extrusion et le soufflage de pellicules, y compris de pellicules minces, de feuilles, de tubes, de fils électriques ou similaires. Les pellicules, les feuilles ou similaires faites d'une composition de polymères de l'invention présentent des propriétés remarquables de résistance au choc et de résistance à la projection. Egalement, des tuyaux, des récipients soufflés, des tubes ou similaires formés à partir de cette composition présentent une résistance extrêmement élevée à la rupture sous l'effet de l'environnement.

Dans la composition de polymères de l'invention, le copolymère d'éthylène et d'une α-oléfine en C_3 à C_{12} utilisé comme composant (1) est obtenu par copolymérisation de l'éthylène et d'une α-oléfine en C_3 à C_{12} en phase vapeur pratiquement dépourvue de solvant liquide et en présence d'un catalyseur constitué d'une substance solide et d'un composé organoaluminique, cette substance solide contenant du magnésium et du titane et/ou du vanadium. Ce copolymère a une viscosité intrinsèque déterminée dans la décaline à 135°C de 1,7 à 10 dl/g, de préférence de 2,0 à 8,5 dl/g et mieux de 2,5 à 8,0 dl/g et une densité ne dépassant pas 0,945 et de préférence comprise entre 0,850 et 0,930. Les viscosités intrinsèques inférieures à 17 dl/g ne sont pas souhaitables car elles conduiraient à une altération de la résistance au choc et de la rigidité de la pellicule obtenue. Des viscosités intrinsèques supérieures à 10 dl/g ou des densités supérieures à 0,945 ne sont pas non plus souhaitables car elles conduiraient à une altération de la résistance au choc et de l'aptitude au moulage et elles faciliteraient la production d'un gel. Le polyéthylène haute pression utilisé comme composant (2) dans la composition de polymère de l'invention a une viscosité intrinsèque déterminée dans la décaline à 135°C ne dépassant pas 1,3 dl/g

et de préférence comprise entre 0,2 et 1,0 dl/g et une densité de 0,915 à 0,935. Généralement, on le prépare de façon classique avec un amorceur produisant des radicaux libres tel que l'oxygène, le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de tert-butyle et le peroxyde de lauroyle à une température de 100 à 350°C et sous une pression de 500 à 4 000 bars sous réserve qu'il satisfasse aux conditions précitées concernant la viscosité intrinsèque et la densité. Le polyéthylène haute pression utilisé comme composant (2) dans la composition de polymères de l'invention peut consister non seulement en un homopolymère d'éthylène mais également en un copolymère d'éthylène et de petites quantités d'autres monomères polymérisables tels que par exemple l'acétate de vinyle et les esters acryliques ou leurs mélanges.

Dans la composition de polymères de l'invention, le rapport de mélange (parties en poids) entre le copolymère d'éthylène et d'α-oléfine en C_3-C_{12} utilisé comme composant (1) et le polyéthylène haute pression utilisé comme composant (2) exprimé sous la forme composant (1)/composant (2) est compris entre 30 à 80/70 à 20, de préférence entre 35 à 75/65 à 25 et mieux entre 40 à 70/60 à 30. Il n'y a pas de limitation particulière à la façon dont on mélange les deux composants et on peut donc utiliser un procédé classique quelconque.

Il est souhaitable que la composition de polymère de l'invention obtenue par mélange des composants (1) et (2) ait un indice de fluidité de 0,01 à 5,0 et une densité de 0,870 à 0,940, de préférence de 0,880 à 0,935. Des densités supérieures à 0,940 ne sont pas souhaitables par suite d'une altération de la résistance au choc de la pellicule obtenue. Des densités inférieures à 0,870 ne sont pas non plus souhaitables car, en pratique, la pellicule obtenue devient extrêmement molle et poisseuse et on observe une adhérence de contact entre les feuilles.

Le copolymère d'éthylène et d'α-oléfine ayant une viscosité intrinsèque déterminée dans la décaline à 135°C de 1,7 à 10 dl/g et une densité ne dépassant pas 0,945, que l'on utilise comme composant (1) dans la composition de polymères de l'invention, est essentiellement préparé, comme précédemment décrit, par copolymérisation de l'éthylène avec une α-oléfine en C_3 à C_{12} en phase vapeur

pratiquement sans solvant liquide et en présence d'un catalyseur constitué d'une substance solide et d'un composé organoaluminique, cette substance solide contenant du magnésium et du titane et/ou du vanadium. Le procédé de préparation du copolymère d'éthylène et d'α-oléfine utilisé comme composant (1) va maintenant être décrit en détail.

Le système catalytique utilisé est constitué d'une combinaison d'une substance solide et d'un composé organoaluminique, la substance solide contenant du magnésium et du titane et/ou du vanadium. On peut utiliser sans aucun problème un catalyseur connu quelconque constitué d'une telle combinaison. Comme telles substances solides, on peut citer par exemple des composés de titane et/ou des composés de vanadium fixés selon des procédés connus à des supports solides minéraux contenant du magnésium ; on peut citer comme exemples de supports solides minéraux contenant du magnésium le magnésium métallique, l'hydroxyde de magnésium, le carbonate de magnésium, l'oxyde de magnésium, le chlorure de magnésium ainsi que les sels doubles, oxydes doubles, carbonates, chlorures et hydroxydes contenant un atome de magnésium et un métal choisi parmi le silicium, l'aluminium et le calcium, et ces supports solides minéraux ayant été traités ou ayant réagi avec un composé oxygéné, un composé soufré, un hydrocarbure aromatique ou une substance halogénée.

On peut citer comme exemples d'un tel composé oxygéné l'eau, des composés organiques oxygénés tels que les alcools, les phénols, les cétones, les aldéhydes, les acides carboxyliques, les esters et les amides, et des composés oxygénés minéraux tels que des alcoolates métalliques et des oxychlorures métalliques. Comme exemples de tels composés soufrés, on peut citer des composés soufrés organiques tels que des thiols et des thioéthers et des composés minéraux soufrés tels que le dioxyde de soufre, le trioxyde de soufre et l'acide sulfurique. Comme hydrocarbures aromatiques, on peut citer divers hydrocarbures aromatiques mono- et polycycliques tels que le benzène, le toluène, le xylène, l'anthracène et le phénanthrène. On peut citer comme exemples de substances halogénées le chlore, l'acide chlorhydrique, les chlorures métalliques et les halogénures organiques.

On peut citer comme exemples de composés de titane et/ou de composés de vanadium les halogénures, alcoxyhalogénures, alcoolates et oxydes halogénés du titane et/ou du vanadium. Des exemples appropriés de composés de titane sont des composés de titane tétravalents et trivalents. Comme composés de titane tétravalents, on préfère ceux représentés par la formule générale $Ti(OR)_nX_{4-n}$ où R représente un radical alkyle en C_1 à C_{20}, aryle ou aralkyle, X est un halogène et n est tel que $0 \leqslant n \leqslant 4$, tels que par exemple le tétrachlorure de titane, le tétrabromure de titane, le tétraiodure de titane, le monométhoxytrichlorotitane, le diméthoxydichlorotitane, le triméthoxymonochlorotitane, le tétraméthoxytitane, le monoéthoxytrichlorotitane, le diéthoxydichlorotitane, le triéthoxymonochlorotitane, le tétraéthoxytitane, le monoisopropoxytrichlorotitane, le diisopropoxydichlorotitane, le triisopropoxymonochlorotitane, le tétraisopropoxytitane, le monobutoxytrichlorotitane, le dibutoxydichlorotitane, le monopentyloxytrichlorotitane, le monophénoxytrichlorotitane, le diphénoxydichlorotitane, le triphénoxymonochlorotitane et le tétraphénoxytitane. Comme composés de titane trivalents, on peut citer les trihalogénures de titane obtenus par réduction par l'hydrogène, l'aluminium, le titane ou un composé organométallique des métaux des groupes I à III de la Classification Périodique de tétrahalogénures de titane, tels que le tétrachlorure de titane et le tétrabromure de titane, ainsi que les composés de titane trivalents obtenus par réduction d'halogénures d'alcoxytitane tétravalents représentés par la formule générale $Ti(OR)_mX_{4-m}$ avec un composé organométallique des métaux des groupes I à III de la Classification Périodique, dans cette formule R représentant un radical alkyle en C_1 à C_{20}, aryle ou aralkyle, X un halogène et m étant tel que $0 \leqslant m \leqslant 4$. On peut citer comme exemples de composés de vanadium des composés de vanadium tétravalents tels que le tétrachlorure de vanadium, des composés de vanadium pentavalents tels que l'oxytrichlorure de vanadium et un vanadate d'orthoalkyle et des composés de vanadium trivalents tels que le trichlorure de vanadium et le triéthylate de vanadium.

Parmi les composés de titane et les composés de vanadium précités, on préfère particulièrement les composés de titane tétravalents.

Des exemples préférés du système catalytique utilisé sont des combinaisons de composés organoaluminiques avec les substances solides suivantes (dans les formules suivantes, R représente un radical organique et X un atome d'halogène) : système MgO-RX-$TiCl_4$ (voir le brevet japonais publié n° 3514/1976), le système Mg-$SiCl_4$-ROH-$TiCl_4$ (voir le brevet japonais publié n° 23864/1975), le système $MgCl_2$-$Al(OR)_3$-$TiCl_4$ (voir les brevets japonais publiés n° 152/1976 et n° 15111/1977), le système $MgCl_2$-$SiCl_4$-ROH-$TiCl_4$ (voir la demande de brevet japonais publiée n° 106581/1974), le système $Mg(OOCR)_2$-$Al(OR)_3TiCl_4$ (voir le brevet japonais publié n° 11710/1977), le système Mg-$POCl_3$-$TiCl_4$ (voir le brevet japonais publié n° 153/1976) et le système $MgCl_2$-AlOCl-$TiCl_4$ (voir le brevet japonais publié n° 15316/1979). Cependant, les catalyseurs que l'on peut utiliser dans l'invention ne sont pas limités aux exemples précités.

On peut citer comme autres systèmes catalytiques que l'on peut utiliser dans l'invention la combinaison d'un composé organoaluminique avec le produit de la réaction d'un composé organomagnésien, par exemple un composé de Grignard, et d'un composé de titane et/ou d'un composé de vanadium comme substance solide. On peut citer comme exemples de composés organomagnésiens ceux représentés par les formules générales RMgX, R_2Mg et RMg(OR) où R représente un radical organique en C_1 à C_{20} et X est un halogène, et les complexes éthérés correspondants, ainsi que ces composés organomagnésiens modifiés avec divers autres composés organométalliques tels que des composés organosodiques, organolithiques, organopotassiques, organoboriques, organocalciques et organozinciques.

Comme exemples concrets d'un tel système catalytique, on peut citer les combinaisons d'un composé organoaluminique avec des substances solides telles que le système RMgX-$TiCl_4$ (voir le brevet japonais publié n° 39470/1975), le système RMgX-phénol-$TiCl_4$ (voir le brevet japonais publié n° 12953/1979) et le système RMgX-phénol halogéné-$TiCl_4$ (voir le brevet japonais publié n° 12954/1979).

Dans le système catalytique utilisé dans l'invention, comme illustré ci-dessus, on peut utiliser le composé de titane et/ou le composé de vanadium sous forme d'un produit d'addition avec un ester d'acide organocarboxylique et le support solide constitué

d'un composé minéral contenant du magnésium peut être mis au préalable en contact avec un ester d'acide organocarboxylique. De plus, on peut utiliser le composé organoaluminique sous forme d'un produit d'addition avec un ester d'acide organocarboxylique. De plus, dans tous les cas possibles, le système catalytique utilisé dans l'invention peut être préparé en présence d'un ester d'acide organocarboxylique.

Comme ester d'acide organocarboxylique, on peut utiliser divers esters d'acides carboxyliques aliphatiques, alicycliques ou aromatiques, de préférence des esters d'acides carboxyliques aromatiques en C_7 à C_{12} ; par exemple on peut utiliser des esters alkyliques tels que les esters méthyliques et éthyliques des acides benzoïque, anisique et toluique. Des exemples préférés de composés organoaluminiques que l'on combine aux substances solides précitées sont ceux représentés par les formules générales R_3Al, R_2AlX, $RAlX_2$, R_2AlOR, $RAl(OR)X$ et $R_3Al_2X_3$ où les symboles R qui peuvent être semblables ou différents représentent un radical alkyle en C_1 à C_{20}, aryle ou aralkyle et X est un halogène tel que le triéthylaluminium, le triisobutylaluminium, le trihexylaluminium, le trioctylaluminium, le chlorure de diéthylaluminium, le sesquichlorure d'éthylaluminium et leurs mélanges.

La quantité du composé organoaluminique que l'on utilise n'a pas de limitation particulière mais généralement on en utilise 0,1 à 1 000 moles par mole du composé de métal de transition.

On peut mettre le système catalytique utilisé dans l'invention en contact avec une α-oléfine avant de l'utiliser dans la polymérisation en phase vapeur, pour améliorer dans une grande mesure son activité de polymérisation et effectuer une opération de façon plus stable que lorsque ce système n'est pas ainsi traité. Dans ce cas, on peut utiliser diverses α-oléfines, de préférence celles en C_3 à C_{12} et mieux celles en C_3 à C_8, par exemple le propylène, le butène-1, le pentène-1, le méthyl-4 pentène-1, l'heptène-1, l'hexène-1, l'octène-1, le décène-1, le dodécène-1 et leurs mélanges. On peut choisir dans une gamme étendue la température et la durée du contact entre le système catalytique et l'α-oléfine par exemple on peut les mettre en contact mutuel à une température de 0 à 200°C, de préférence de 0 à 110°C pendant 1 minute à 24 heures. La quantité d'α-oléfine

que l'on met en contact avec le système catalytique peut également être choisie dans une gamme étendue mais généralement il est souhaitable de traiter le système catalytique avec une quantité d'α-oléfine comprise entre 1 g et 50 000 g, de préférence entre 5 g et 30 000 g par gramme de la substance solide pour que 1 g à 500 g de l'α-oléfine réagissent par gramme de la substance solide. On peut mettre les deux substances en contact sous une pression quelconque mais la gamme des pressions souhaitables est comprise entre -1 et 98 bars manométriques.

Lorsqu'on traite le système catalytique avec une α-oléfine, on peut combiner la totalité du composé organoaluminique utilisée avec la substance solide puis mettre en contact avec l'α-oléfine. Sinon on peut combiner partiellement le composé organoaluminique avec la substance solide puis mettre en contact avec une α-oléfine gazeuse tandis que l'on peut ajouter séparément le reste du composé organoaluminique dans la polymérisation en phase vapeur. Pendant le contact entre le système catalytique et une α-oléfine, de l'hydrogène gazeux ou d'autres gaz inertes tels que l'azote, l'argon et l'hélium peuvent être présents.

Le composé (1) utilisé dans l'invention est essentiellement constitué d'un copolymère ayant une viscosité intrinsèque et une densité prédéterminées obtenu par copolymérisation d'éthylène et d'une α-oléfine en phase vapeur et en présence d'un catalyseur précité constitué d'une substance solide et d'un composé organoaluminique, cette substance solide contenant du magnésium et un composé de titane et/ou un composé de vanadium. On peut citer comme exemples d'α-oléfines utilisées dans la réaction de copolymérisation, celles en C_3 à C_{12} telles que le propylène, le butène-1, le pentène-1, le méthyl-4 pentène-1, l'heptène-1, l'hexène-1, l'octène-1, le décène-1 et le dodécène-1.

On effectue la réaction de polymérisation en phase vapeur pratiquement en l'absence de solvant liquide et on peut utiliser des réacteurs connus, y compris des réacteurs à lit fluidisé et des réacteurs à agitation.

Les conditions de polymérisation sont des températures comprises généralement entre 0 et 110°C, de préférence entre 20 et 80°C, et des pressions comprises entre la pression atmosphérique et

69 bars manométriques, de préférence entre 2 et 59 bars manométriques. On peut, pour ajuster le poids moléculaire, modifier la température de polymérisation, le rapport molaire du catalyseur ou la quantité de comonomères, mais l'addition d'hydrogène au système de polymérisation est plus efficace à cet effet. Bien entendu, on peut effectuer une ou plusieurs réactions de polymérisation étagées avec des conditions de polymérisation différentes telles que des concentrations différentes en hydrogène et en comonomères et des températures de polymérisation différentes.

On obtient la composition de polymères de l'invention par mélange des composants (1) et (2) ainsi préparés dans un rapport prédéterminé. Cependant, selon les utilisations, on peut modifier la composition à la demande par incorporation de quantités appropriées de polymères connus ou d'additifs organiques et minéraux tels que du polyéthylène haute pression ayant d'autres propriétés, du polyéthylène haute densité, du polyéthylène haute pression de densités moyenne et faible, du polypropylène, du polybutène, du polyméthyl-4 pentène-1), un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle, un copolymère d'éthylène et d'acrylate d'éthyle et des résines de pétrole.

La composition de polymères de l'invention préparée comme ci-dessus présente des effets remarquables, en particulier en ce qui concerne l'extrusion et le soufflage. Par exemple, lorsqu'on la transforme par extrusion en une pellicule mince, la pellicule obtenue a une résistance élevée au choc ce qui accroît considérablement sa valeur utile.

L'invention est illustrée par les exemples non limitatifs suivants.

Exemple 1

On traite dans un broyeur à billes pendant 16 heures à la température ordinaire, sous atmosphère d'azote, 1 000 g de chlorure de magnésium pratiquement anhydre, 50 g de dichloro-1,2 éthane et 170 g de tétrachlorure de titane pour que le composé de titane soit fixé sur le support. La substance solide obtenue contient 35 mg de titane par gramme.

Comme appareil de polymérisation en phase vapeur, on utilise un autoclave en acier inoxydable et on forme une boucle avec

un insufflateur, une vanne de réglage du débit et un cyclone sec pour séparer le polymère obtenu. On ajuste la température de l'autoclave par passage d'eau chaude dans la chemise.

On fixe la température de polymérisation à 60°C. On introduit dans l'autoclave la substance solide ci-dessus à un débit de 250 mg/h et du triéthylaluminium à un débit de 50 mmol/h et on polymérise en réglant de telle sorte que les teneurs molaires de l'éthylène et du butène-1 contenus dans le gaz introduit dans l'autoclave par l'insufflateur soient respectivement de 71% et de 29%.

Le copolymère d'éthylène et de butène-1 obtenu a une viscosité intrinsèque déterminée dans la décaline à 135°C de 3,5 dl/g, une densité apparente de 0,39 et une densité de 0,897.

On mélange intimement 50 parties en poids du copolymère d'éthylène et de butène-1 avec 50 parties en poids d'un polyéthylène haute pression ayant une viscosité intrinsèque déterminée dans la décaline à 135°C de 0,6 dl/g et une densité de 0,918, puis on transforme le mélange en pastilles à 200°C avec une extrudeuse ayant un diamètre de 50 mm et un rapport L/D de la vis de 26. Les pastilles ont un indice de fluidité de 0,10 et une densité de 0,910.

On soumet les pastilles à une extrusion à l'état fondu avec une filière annulaire spirale ayant une embouchure de 1,0 mm et un diamètre extérieur de la lèvre de 100 mm montée sur l'extrudeuse pour former une pellicule épaisse de 30 µm par soufflage avec refroidissement par l'air. Les conditions de formation de la pellicule sont une température de la filière de 220°C et un rapport de soufflage de 3,1. La pellicule dont la résistance au choc au mouton est de 56,5 mN (déterminée selon la norme américaine ASTM D 1709-62T) a une résistance au choc extrêmement élevée.

Exemple 2

On mélange intimement 45 parties en poids d'un copolymère d'éthylène et de butène-1 ayant une viscosité intrinsèque déterminée dans la décaline à 135°C de 4,5 dl/g et une densité de 0,903 que l'on a préparé comme dans l'exemple 1 avec 55 parties en poids d'un polyéthylène haute pression ayant une viscosité intrinsèque de 0,7 dl/g et une densité de 0,920, puis on façonne le mélange en pastilles à 200°C avec une extrudeuse ayant un diamètre intérieur de

50 mm et un rapport L/D de la vis de 26. Les pastilles ont un indice de fluidité de 0,05 et une densité de 0,910.

On transforme les pastilles en une pellicule épaisse de 30 µm de la même façon que dans l'exemple 1 ; cette pellicule dont la résistance au choc au mouton est de 50,0 mN présente une résistance au choc extrêmement élevée.

Exemple 3

On mélange intimement 47 parties en poids d'un copolymère d'éthylène et de butène-1 ayant une viscosité intrinsèque déterminée dans la décaline à 135°C de 3,9 dl/g et une densité de 0,894 que l'on a préparé comme dans l'exemple 1 avec 53 parties en poids d'un polyéthylène haute pression ayant une viscosité intrinsèque de 0,8 dl/g et une densité de 0,923, puis on transforme le mélange en pastilles à 200°C avec une extrudeuse ayant un diamètre intérieur de 50 mm et un rapport L/D de la vis de 26. Les pastilles ont un indice de fluidité de 0,09 et une densité de 0,911.

On transforme les pastilles en une pellicule épaisse de 30 µm de la même façon que dans l'exemple 1 ; la pellicule qui a une résistance au choc au mouton de 52,0 mN présente une résistance au choc extrêmement élevée.

Exemple 4

On mélange intimement 55 parties en poids d'un copolymère d'éthylène et de propylène ayant une viscosité intrinsèque déterminée dans la décaline à 135°C de 4,0 dl/g et une densité de 0,888 que l'on a préparé de la même façon que dans l'exemple 1 avec 45 parties en poids d'un polyéthylène haute pression ayant une viscosité intrinsèque de 0,6 dl/g et une densité de 0,918, puis on transforme le mélange en pastilles à 200°C avec une extrudeuse ayant un diamètre intérieur de 50 mm et un rapport L/D de la vis de 26. Les pastilles ont un indice de fluidité de 0,07 et une densité de 0,903.

On transforme les pastilles en une pellicule épaisse de 30 µm comme dans l'exemple 1 ; la pellicule dont la résistance au choc au mouton est de 32,6 mN a une résistance au choc extrêmement élevée.

Exemple 5

On mélange intimement 60 parties en poids d'un copolymère d'éthylène et de butène-1 ayant une viscosité intrinsèque déter-

minée dans la décaline à 135°C de 2,8 dl/g et une densité de 0,926 que l'on a préparé comme dans l'exemple 1 avec 40 parties en poids d'un polyéthylène haute pression ayant une viscosité intrinsèque de 0,8 dl/g et une densité de 0,920, puis on façonne le mélange en pastilles à 200°C avec une extrudeuse ayant un diamètre intérieur de 50 mm et un rapport L/D de la vis de 26. Les pastilles ont un indice de fluidité de 0,25 et une densité de 0,924.

On transforme les pastilles en une pellicule épaisse de 30 µm de la même façon que dans l'exemple 1 ; la pellicule dont la résistance au choc au mouton est de 34,4 mN a une résistance au choc extrêmement élevée.

Bien entendu, diverses modifications peuvent être apportées par l'homme de l'art aux dispositifs ou procédés qui viennent d'être décrits uniquement à titre d'exemples non limitatifs sans sortir du cadre de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Composition de polymères ayant un indice de fluidité de 0,01 à 5,0 et une densité de 0,870 à 0,940 caractérisée en ce qu'elle est constituée d'un mélange de

(1) 30 à 80 parties en poids d'un copolymère d'éthylène et d'α-oléfine ayant une viscosité intrinsèque déterminée dans la décaline à 135°C de 1,7 à 10 dl/g et une densité ne dépassant pas 0,945, ce copolymère étant obtenu par copolymérisation de l'éthylène et d'une α-oléfine ayant 3 à 12 atomes de carbone en phase vapeur pratiquement en l'absence de solvant liquide et en présence d'un catalyseur constitué d'une substance solide et d'un composé organoaluminique, cette substance solide contenant du magnésium et du titane et/ou du vanadium et

(2) 70 à 20 parties en poids d'un polyéthylène haute pression ayant une viscosité intrinsèque déterminée dans la décaline à 135°C ne dépassant pas 1,3 dl/g et une densité de 0,915 à 0,935.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la teneur du copolymère d'éthylène et d'α-oléfine (1) est de 35 à 75 parties en poids et celle du polyéthylène haute pression (2) est de 65 à 25 parties en poids.

3. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la teneur du copolymère d'éthylène et d'α-oléfine (1) est de 40 à 70 parties en poids et celle du polyéthylène haute pression (2) est de 60 à 30 parties en poids.

4. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'on obtient le copolymère d'éthylène et d'α-oléfine (1) par polymérisation en phase vapeur avec ledit catalyseur, ce catalyseur étant traité avec une α-oléfine avant la polymérisation en phase vapeur.

5. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la viscosité intrinsèque du copolymère d'éthylène et d'α-oléfine (1) déterminée dans la décaline à 135°C est comprise entre 2,0 et 8,5 dl/g.

6. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la viscosité intrinsèque du copolymère d'éthylène et d'α-oléfine (1) déterminée dans la décaline à 135°C est comprise entre 2,5 et 8,0 dl/g.

7. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la densité du copolymère d'éthylène et d'α-oléfine (1) est comprise entre 0,850 et 0,930.

8. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la viscosité intrinsèque du polyéthylène haute pression (2) déterminée dans la décaline à 135°C est comprise entre 0,2 et 1,0 dl/g.